

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND  
FÜÜSIKAINSTITUUT

Riho Rästa

**Multiferroidse aine  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  lokaalse  
struktuuri uuringud  $^{31}\text{P}$  TMR meetoditega**

Magistritöö

Juhendajad:  
PhD Ivo Heinmaa, KBFI  
PhD Raivo Stern, KBFI  
PhD Inna Rebane, TÜ

Tartu  
2018

## Pealkiri

Multiferroidse aine  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  lokaalse struktuuri uuringud  $^{31}\text{P}$  TMR meetoditega

## Autor

Riho Rästa

## Lühikokkuvõte

Pööriselistes spinnide asetustes saavad mitmed spinnid kombineerida multipool momente. Sellistes multipoolides puuduvad aja ja ruumi sümmeetriad ning seetõttu saab eksisteerida magnetelektiriline (ME) efekt, kus magnetväljaga saab tekitada elektrilise polarisatsiooni. On teada kolme liiki multipoolmomente: toroid-, monopool- ja kvadrupoolmoment. Hiljuti sünteesitud aines  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  (BTCPO) põhjustavad magnetismi omalaadsed  $\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  ruut-kuplite klastrid, kus neli nurkapidi ühendatud ruudukujulist  $\text{CuO}_4$  tasapinda moodustavad mitteplaanaarselt ühendatud struktuuri, milles antiferromagnetiliselt korrastunud faasis ( $T_N=9.5\text{K}$ ) on leitud ME efekt ja  $\text{Cu}^{2+}$  magnetmomentide kvadrupoolne korrastus. Käesolevas töös uurisime BTCPO lokaalse magnetilise struktuuri omadusi kasutades fosfori  $^{31}\text{P}$  tuumamagnetresonantsi võimalusi. Uuringu tulemusena määrasime  $^{31}\text{P}$  magnetilise nihke tensori peaväärtused ja peatelgede orientatsioonid elementaarraku kaheksa fosfori jaoks paramagnetilises faasis toatemperatuuril ja temperatuuril  $T=18\text{K}$ . Knighti nihke ja magnetilise vastuvõtlikkuse suhtest määrati vase magnetmomentide poolt põhjustatud ülipeenvälja tugevus fosfori asukohas  $H_{hf} = 7.65 \pm 0.02 \text{KOe}/\mu_B$ . Mõõdeti  $^{31}\text{P}$  spinn-võre relaksatsiooni sõltuvus temperatuurist.  $T_1$  väärtustest kõrgetel temperatuuridel leiti ligikaudne hinnang vahetus vastasmõju amplituudile vase magnetmomentide vahel  $J \approx 35\text{K}$ .  $^{31}\text{P}$  TMR sageduste sõltuvusest monokristalli orientatsioonist magnetiliselt korrastunud faasis leiti, et vase spinnide poolt indutseeritakse fosforite asukohas staatiline magnetväli  $B_1=38 \pm 2 \text{mT}$ , ja määrati selle suund iga elementaarraku fosfori jaoks.

## Märksõnad

$^{31}\text{P}$  tuumamagnetresonants, ME efekt,  $T_1$  relaksatsioon,  $\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  ruutkuplid, kiiraalsus.

## CERCS kood

P 260 (Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia)

**Title**

$^{31}\text{P}$  NMR study of local structure in multiferroic compound  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$

**Author**

Riho Rästa

**Abstract**

In vortex-like spin arrangements, spins can emerge into multipole moments. Such multipole moments have broken space-inversion and time-reversal symmetry and can therefore exhibit magnetoelectric (ME) activity where electric polarization can be induced by a magnetic field. There are three types of multipole moments known so far: toroidal, monopole, and quadrupole moments. In the recently synthesized compound  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  (BTCPO) magnetism is induced by irregular  $\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  square-cupola clusters formed by four corner-sharing  $\text{CuO}_4$  planes where ME effect and ordering of  $\text{Cu}^{2+}$  quadrupole moments has been observed in the anti-ferromagnetic ordered region ( $T_N=9.5\text{K}$ ). We investigated the local magnetic structure of BTCPO with  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance. In result we determined the value and orientations of the principal axes of the magnetic shift (the Knight shift) tensor for eight different phosphorus in the unit cell in the paramagnetic region at room temperature and at  $T=18\text{K}$ . From the relation of the Knight shift to magnetic susceptibility we determined the strength of hyperfine field at phosphorus locations:  $H_{hf} = 7.65 \pm 0.02\text{KOe}/\mu_B$ . From  $^{31}\text{P}$  spin-lattice relaxation temperature dependence measurements, we found an estimate to the exchange interaction between  $\text{Cu}^{2+}$  ions  $J \approx 35\text{K}$ . From  $^{31}\text{P}$  NMR frequency relation to the orientation of the single crystal, we found that  $\text{Cu}^{2+}$  ions induce a static magnetic field  $B_1=38\pm2\text{ mT}$  in the ordered region, and we determined the directions of this field for every phosphorus in the unit cell.

**Keywords**

$^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance, ME effect,  $T_1$  relaxation,  $\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  square-cupola, chirality

**CERCS code**

P260 (Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy)

# Sisukord

<b>1</b>	<b>Sissejuhatus</b>	<b>6</b>
1.1	Ba(TiO)Cu <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> struktuur . . . . .	6
	Kuplid, fosfori ümbrus . . . . .	6
	Keerukas magnetiline struktuur korrastunud faasis . . . . .	7
	Töö eesmärk . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Eksperimendist</b>	<b>9</b>
2.1	Uuritav objekt, Ba(TiO)Cu <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> monokristall. . . . .	9
2.2	Tuumamagnetresonants(TMR) . . . . .	10
2.2.1	Vastasmõju tegurid . . . . .	10
2.2.2	Zeemani vastasmõju . . . . .	10
2.2.3	Sisemised vastasmõjud . . . . .	10
2.3	Knighti nihke sõltuvus monokristalli orientatsioonist . . . . .	12
2.3.1	Peatelgede süsteem . . . . .	12
2.3.2	Goniomeetri teljestik . . . . .	12
2.4	Spinn-võre relaksatsioon magneetikutes . . . . .	13
2.4.1	Spinn-võre relaksatsioon . . . . .	13
2.4.2	Spinn-võre relaksatsioon paramagneetikutes . . . . .	13
2.5	Eksperimendi tehnika . . . . .	13
2.5.1	TMR Spektromeeter . . . . .	14
2.5.2	TMR mõõtepea, ühe teljega goniometer . . . . .	15
2.5.3	He-voolu Krüostaat . . . . .	16
2.5.4	Spinn-võre relaksatsiooni mõõtmine . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Tulemused</b>	<b>19</b>
3.1	<sup>31</sup> P TMR spekter Ba(TiO)Cu <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> pulbri proovist . . . . .	19
3.2	Monokristalli pööramine toatemperatuuridel T=285K ja T=18K, Knighti nihke tensori orientatsioonid. . . . .	20
3.3	<sup>31</sup> P Knighti nihke temperatuurisõltuvus, Clogston-Jaccorino graafik, ülipeen vastasmõju konstant, Neeli temperatuuril tekkivad uued jooned. . . . .	24
3.4	T <sub>1</sub> relaksatsiooni temperatuurisõltuvus. Hinnang vastasmõju suurusele. . . . .	26

3.5	Monokristalli pööramine magnetiliselt korrastunud faasis $T=6K$ , Fosfori tuumal indutseeritud magnetvälja amplituudid ja suunad.	28
<b>Kirjandus</b>		<b>34</b>
<b>A</b>	<b>Temperatuuridel <math>T=295K</math> ning <math>T=18K</math> eksperimendi lähendus- kõverad ning Euleri teisenduste nurgad</b>	<b>36</b>
A.1	$T=295K$ . . . . .	36
A.1.1	Esialgsed lähendusjooned . . . . .	36
A.1.2	Goniomeetri nurgad . . . . .	37
A.1.3	Euleri nurgad peatelgede taustsüsteemi teisendamiseks kris- talli teljestikku . . . . .	37
A.2	$T=18K$ . . . . .	37
A.2.1	Esialgsed lähendusjooned . . . . .	37
A.2.2	Goniomeetri nurgad . . . . .	38
A.2.3	Euleri nurgad peatelgede taustsüsteemi teisendamiseks kris- talli teljestikku . . . . .	38
<b>B</b>	<b>Korrastatud faasis temperatuuril <math>T=6K</math> eksperimentide lähen- duskõverad</b>	<b>39</b>
<b>C</b>	<b>Kristalli teljestiku labori telgedesse teisendamise algoritm tem- peratuuri <math>T=295K</math> jaoks (<math>T=18K</math> analoogne)</b>	<b>40</b>

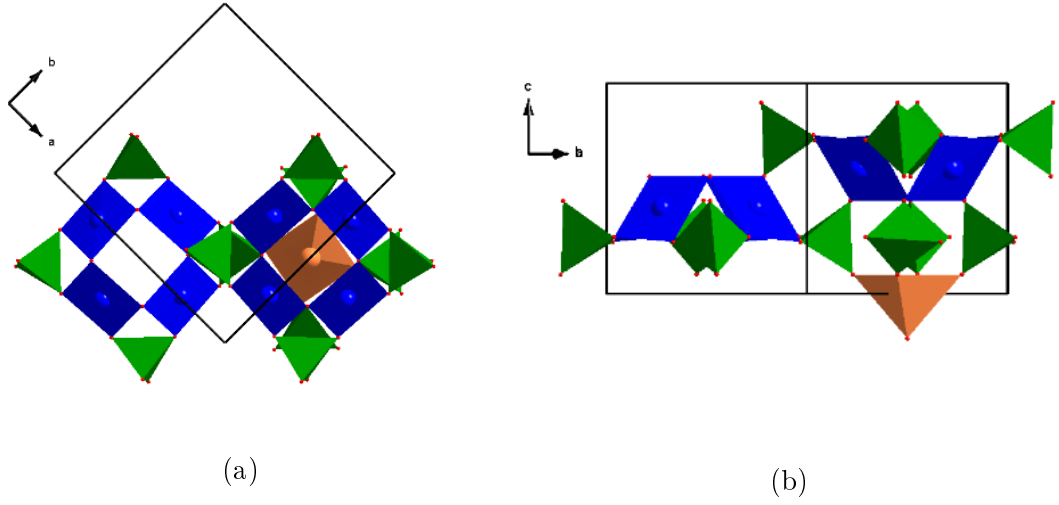
# Peatükk 1

## Sissejuhatus

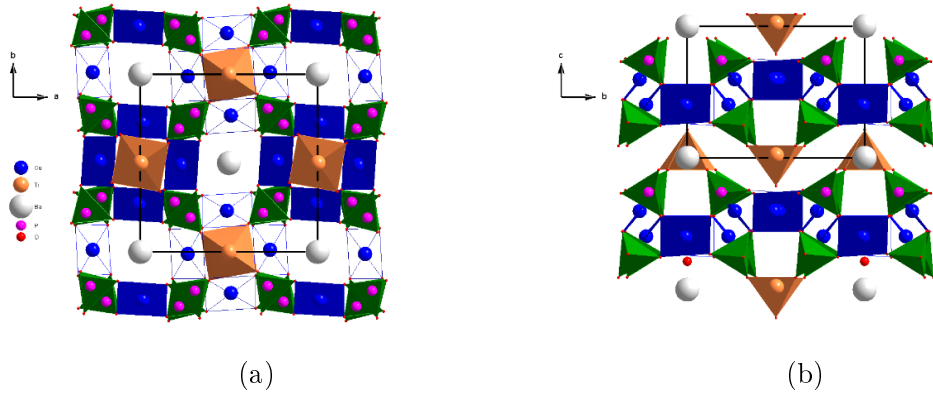
### 1.1 $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ struktuur

Ebaharilik mittekolleaarne spinnide struktuur magnetilistes materjalides pakub tahke keha füüsikutele suurt huvi, sest neis materjalides oodatakse ebaharilikke magnetilisi efekte. Üheks taoliseks harva esinevaks efektiks on magnetolektriiline (ME) efekt, kus magnetväli (B) mõjutab elektrilist polarisatsiooni (P) ja vastupidi – elektriväli (E) mõjutab magneetuvust (M). Viimane on põhjustatud magnetiliste multipoolide magnetismist, mille puhul on rikutud ruumi inversiooni ja aja inversiooni sümmeetria.

Käesoleva töö uurimisobjektiks on hiljuti sünteesitud magnetiline isolaator  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  [1, 2, 3], (edaspidi BTCPO) mille magnetilised omadused on suuresti määratud vase  $\text{Cu}^{2+}$  ionide (spinn  $S=1/2$ ) paiknemisega kristallvõres (vt joonis 1.1). Vase ionid on selles aines ümbritsetud hapnikega, moodustades planaarsed  $\text{CuO}_4$  ruudud, mis omakorda moodustavad nurkapidi kokkupanduna  $\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  kuplid (joonis 1.2). Kupli ruutude ülaserava kinnitavad  $\text{PO}_4$  tetraeedrid. Ühikrakus on kaks sarnast kuplit, üks suunatud mööda kristalli  $c$ -telge ülespoole, teine allapoole. Koos  $\text{PO}_4$  tetraeedritega moodustavad kuplid kristallvõres kahe-möödulise kihi, mis on eraldatud mittemagnetiliste ionide  $\text{Ba}^{2+}$  ja  $\text{Ti}^{4+}$  kihiga.

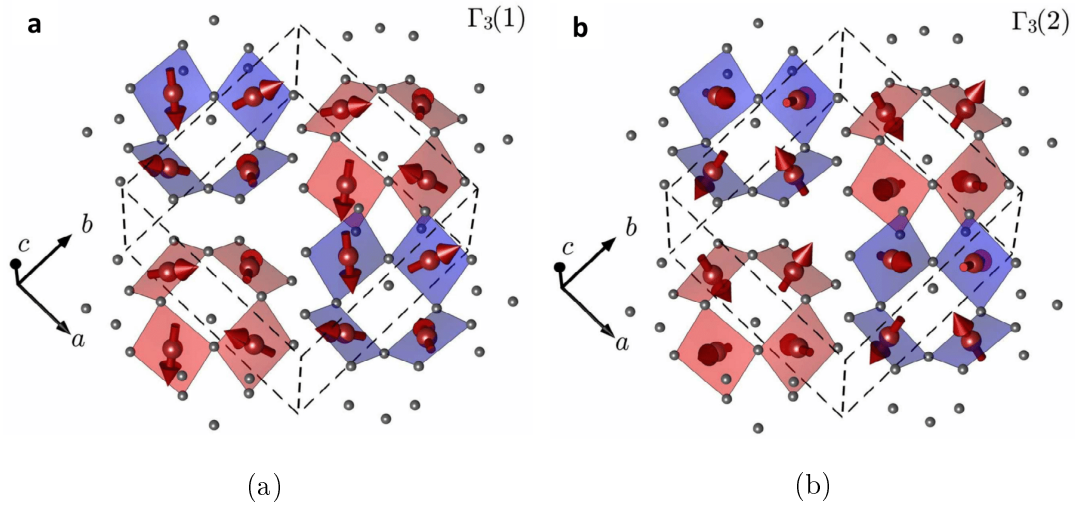


Joonis 1.2:  $\text{Cu}_4\text{O}_{12}$  kuplite paiknemine elementaarrakus. Selguse mõttes on esitatud ainult üks paar kupleid.



Joonis 1.1:  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  kristallstruktuur. Must kontuur tähistab kiraalse tetragonaalse elementaarraku mõõte.

BTCPO eelnevad uuringud [1, 2, 3] on näidanud, et magnetiline vastuvõtlikkus näitab kõrgel temperatuuril ( $T > 100\text{K}$ ) Curie-Weiss tüüpi kõverat, efektiivse magnetmomendiga  $1,92\mu_B$  (magnetvälja sihis  $B \parallel a$ ) ja  $1,96\mu_B$  ( $B \parallel c$ ), Weissi temperatuurid  $\theta_W$  vastavalt  $-33.2\text{K}$  ja  $-30.1\text{K}$ . Paramagnetiline struktuur korrastub antiferromagnetiliselt allpool Néeli temperatuuri  $T_N = 9.5\text{K}$ . dielektrilise konstandi sõltuvus magnetväljast näitas ME efekti olemasolu. Neutrodifraktsiooni uuringutest leiti, et magnetiliselt korrastatud oleku vase ionide magnetmomendid korrastuvad miitekolliineaarselt, kus kupli vaskedel paiknevad magnetmomendid on suunatud üksteise suhtes kindla nurga all, nn toroidaalselt (joonis 1.3a) või kvadrupoolset (joonis 1.3b). Autorid pidasid tõepärasemaks joonisel 1.3b kujutatud spinnide konfiguratsiooni.



Joonis 1.3: Neutrodifraktsiooni analüüsist leitud kaks võimalikku spinnide konfiguratsiooni BTCPO-s [?, 3]: a) vase magnetmomendid paiknevad peaaegu  $\text{CuO}_4$  ruudu tasandis, b) vase magnetmomendid paiknevad peaaegu risti  $\text{CuO}_4$  ruudu tasandiga.

Hiljutisest publikatsioonist [4] selgub, et peale BTCPO leidub veel mitu isostruktuurset ühendit, milles Ba on asendatud Sr või Pb iooniga; viimastes on samuti näidatud ME efekti olemasolu.

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida BTCPO lokaalset korrapära, kasutades fosfori  $^{31}\text{P}$  tuumamagnetresonantsi (TMR) meetodeid. Fosforid paiknevad  $\text{PO}_4$  tetraeedrites kuplite vahetus läheduses, seega on nad vase magnetmomentidest kõige enam mõjutatud. Iga fosfori ioon on üle hapnikute ühenduses kahe vase iooniga (vt joonis 1.2); tetraeedri kolmas hapnik on seotud  $\text{Ti}^{4+}$  püramiidiga ja neljas hapnik kinnitub naaber-kupli põhja külge.

Magistritöö on üles ehitatud järgmiselt. Järgmises peatükis antakse lühike ülevaade  $^{31}\text{P}$  TMR eksperimenti puutuvatest detailidest, peatükis 3 toome ära mõõtmistulemused ja nende interpretatsiooni. Kokkuvõttes summeerime saadud tulemused.

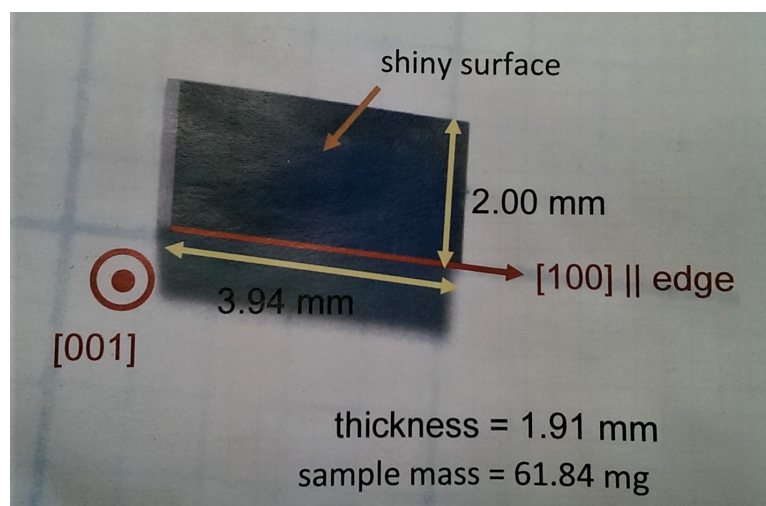


## Peatükk 2

## Eksperimendist

### 2.1 Uuritav objekt, $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ monokristall.

Uuritav monokristall on pärit Jaapanist prof T. Kimura laboratooriumist (Sendai ülikool). Kristallitükk on risttahukakujuline mõõtmetega 3.94mm [100] suunas, 2.00mm [010] suunas ning 1.91mm [001] suunas 2.1. Proovi massiks on 61.84mg. Joonisel 2.1 on näha skeem uuritava ainetüki dimensionide kirjeldamiseks, mille andis kaasa aine sünteesija.



Joonis 2.1:  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  katseobjekt.

## 2.2 Tuumamagnetresonants(TMR)

Tuuma, mis on asetatud välise magnetvälja kätte on võimalik ergastada kindlal sagedusel EM-pulsiga ergastatud spin-seisundisse. See sagedus on enamasti raadiosageduse vahemikus. Kui tuum relakseerub, kiirgab ta välja karakterse signaali, mille sagedus sõltub tuuma ümbritsevast keskkonnast. Järgnevalt seletatakse lahti erinevad tegurid, mis mõjutavad TMR sagedust[5].

### 2.2.1 Vastasmõju tegurid

Aatomituuma spinn-seisundit mõjutavad esiteks välised magnetväljad ning magnetväljad, mis tekivad aine sees. Võime välja kirjutada Hamiltoniaani:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{välimised}} + \mathcal{H}_{\text{sisemised}}, \quad (2.1)$$

### 2.2.2 Zeemani vastasmõju

Interaktsioone väliste väljadega ( $B_0, B_1$ ) nimetatakse Zeemani vastasmõjudeks. Zeemani vastasmõju on kõige suurema suurusjärguga ning määrab ära spektri ligikaudse asukoha sageduse skaalal.

Üldiselt on võimalik kõiki vastasmõjusid tahkes aines kirjeldada teist järku tensorite kaudu, kus Hamiltoniaan avaldub järgnevalt:

$$\mathcal{H} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Y} = \sum_{i,j} \mathbf{X}_i \cdot \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{Y}_j, \quad (2.2)$$

kus  $\mathbf{X}$  ja  $\mathbf{Y}$  on vektorid ning  $\mathbf{A}_{ij}$  on teist järku tensor ehk 3x3 maatriks. Vaadeldava tuuma jaoks, spinniga  $I$ , avaldub Zeemani vastasmõju kahe välise välja korral

$$\mathcal{H}_{0I} = \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{Z} \cdot \mathbf{I} \quad (2.3)$$

kus  $B_0 = (B_x, B_y, B_z)$  ning  $\mathbf{Z} = -\gamma_I \mathbf{E}$ . Siin  $\gamma$  on tuuma grüomagneetiline tegur ning  $\mathbf{E}$  on ühikmaatriks. Spinn-1/2 tuuma korral on välja  $\mathbf{B}_0$  jaoks Zeemani energiaks  $\Delta E = \hbar\omega_0$ , kus  $\omega_0 = \gamma B_0$  on Larmori sagedus.

### 2.2.3 Sisemised vastasmõjud

Põhiliste vastasmõjude jaoks sisemiste väljadega võime välja kirjutada Hamiltoniaani järgnevalt:

$$\mathcal{H}_{\text{sisemised}} = \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_K, \quad (2.4)$$

kus  $\mathcal{H}_{II}$  on otsesed dipolaarsed vastasmõjud ning kaudsed vastasmõjud spinniga  $I$  tuumade vahel,  $\mathcal{H}_S$  väljendab tuuma vastasmõjusid paardunud elektronidega ning  $\mathcal{H}_K$  väljendab tuuma vastasmõjusid paardumata elektronidega.

$^{31}\text{P}$  tuuma spinn on 1/2, seega  $^{31}\text{P}$  TMR sagedusele aines  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  omavad suurimat panust keemiline nihe ning Knighti nihke Ülejäänud vastasmõju tegurid on antud juhul piisavalt väikesed, et ei oma nähtavat mõju.

## Keemiline nihe

Põhjus miks tuumamagnetresonants sai nii populaarseks, oli avastus, et resonantsi sagedus oleneb aine keemilisest struktuurist. Seda omadust nimetatakse vahest ka keemiliseks varjestuseks, sest selle olemuseks on elektronide poolt tuuma varjestamine välise magnetvälja eest. Magnetväli, mis tekitatakse tuuma asukohas, on keemilise nihke poolt muudetud:

$$\mathbf{B}_{eff} = (1 - \sigma)\mathbf{B}_0, \quad (2.5)$$

Keemiline nihe ei sõltu magnetvälja tugevusest ja seda väljendatakse miljondik osades ehk ppm (parts per million). Keemilise nihke väärtus antakse alati mingi referentssignaali suhtes:  $\sigma = 10^6 \cdot (\omega - \omega_r)/\omega_r$ , kus  $\omega_r$  on referentssignaali sagedus.

Keemilise nihke Hamiltoniaani, tuuma jaoks spinniga  $I$ , saab vaadelda kui keemilise nihke mõjutusena välise välja suhtes:

$$\mathcal{H}_S = \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}. \quad (2.6)$$

Kui Zeemani interaktsiooni puhul oli keskmine liige ühikmaatriks, siis siin, keemilise nihke tensor  $\mathbf{S}$ , kirjeldab ümbritsevate elektronide mõju tuumale ning läbi selle ka elektronide asetust tuuma ümber.

## Knighti nihe

Paardumata elektronide magnetmomendid põhjustavad tuuma asukohas lokaalse magnetvälja, mille hetkeväärtus on samas suurusjärgus väliste magnetväljadega:

$$\mathbf{B}_e = \frac{A\mathbf{S}_z}{\gamma\hbar}, \quad (2.7)$$

kus  $S_z$  on elektroni spinn,  $\gamma$  tuuma grüomagnetiline tegur ning  $A$  peenstruktuuri konstant. Kuna elektronid relakseeruvad väga kiirelt  $|A\tau_s| \ll 1$ , kus  $\tau_s$  on elektronide relakseerumise aeg, siis tuuma jaoks avaldab mõju ajas keskmistatud väli spinniga  $\langle S_z \rangle$  ja tuuma resonantsi signaal nihkub kõrgema välja suunas

$$\Delta B = A \langle S_z \rangle / \gamma\hbar \quad (2.8)$$

võrra. Keskmistatud  $\langle S_z \rangle$  saab leida magnetilise vastuvõtlikkuse abil, pannes võrduma süsteemi magneetuvuse  $M_0 = -Ng\mu_B \langle S_z \rangle$  välise välja poolt tekitatud magneetuvusega  $M = \chi B$  ning saame

$$\frac{\Delta B}{B} = -\frac{\chi A}{Ng\mu_B\gamma\hbar}. \quad (2.9)$$

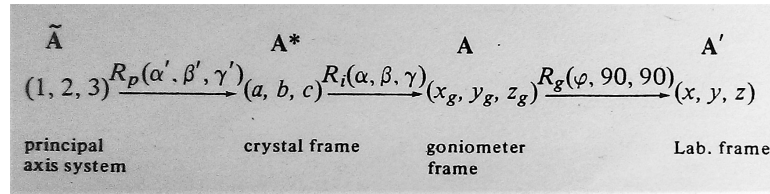
Siin  $N$  tähistab vabade spinnide arvu ja  $B$  on välise magnetvälja tugevus ning  $g$  ja  $\mu_B$  on vaba elektroni  $g$ -faktor ning Bohri magneton. Seda ühikuta suurust nimetataksegi **Knighti nihkeks**. Üldiselt vaadeldakse Knighti nihke väärtust sageduste suhtena  $K = \frac{\Delta\omega}{\omega}$ . Knighti nihe on võrdelises sõltuvuses magnetilise vastuvõtlikkusega [6, 7]. Knighti nihke Hamiltoniaan avaldub sarnaselt keemilisele nihkele:

$$\mathcal{H}_K = \mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{I}, \quad (2.10)$$

kus  $\mathbf{K}$  on Knighti nihke tensor.

## 2.3 Knighti nihke sõltuvus monokristalli orientatsioonist

Tensori  $\mathbf{A}$  teisendamiseks koordinaatsüsteemist  $(x, y, z)$  süsteemi  $(x', y', z')$  kasutatakse unitaarset teisendust  $R(\alpha, \beta, \gamma)$ , kus  $(\alpha, \beta, \gamma)$  on Euleri nurgad. Teljestikust sõltuvad interaktsioonid leitakse seosest  $A' = RAR^{-1}$  [5]. Sageduse sõltuvust goniomeetri nurgast kirjeldatakse kolme järjestikkuse teisenduse abil, nagu esitatud joonisel 2.2. Teisendus  $R1$  teisendab nihke tensori teljestiku (1,2,3) kristalliga seotud telgedesse (a,b,c), teisendus  $R2$  teisendab kristalliga seotud teljestiku goniomeetriga seotud telgedesse  $(x_g, y_g, z_g)$  ja teisendus  $R3$  goniomeetriga seotud teljestikust laboratooriumi teljestikku  $(x, y, z)$ .



Joonis 2.2: Kristalli teljestikku teisendamise skeem.

### 2.3.1 Peatelgede süsteem

Teisendust  $R$  võib vaadelda kui suunakoosinustest koosnevat pöördemaatriksit:

$$R = \{r_{ij}\} = \{\cos(r', r)\}. \quad (2.11)$$

Pöördemaatriksil kehtib  $\{r_{ij}\} = \{r_{ij}\}^{-1}$ . Uut maatriksit on võimalik esitada läbi Karteesiuse koordinaatide järgmiselt:

$$A'_{ij} = \sum_{kl} A_{kl} r_{ik} r_{jl}, \quad (2.12)$$

kus tensor  $\mathbf{A}$  on esitatud peatelgede süsteemis:

$$A_{kl} = A_{kk} \delta_{kl}. \quad (2.13)$$

### 2.3.2 Goniomeetri teljestik

Uuritav kristall asetatakse goniomeetrile nurga  $\vartheta$  all. Seejärel pööratakse kristalli katse käigus ümber  $z$ -telje nurga  $\varphi$  võrra. Sellises teljestikus olekut nimetatakse goniomeetri teljeks ning sellest labori teljestikku üleminekuks on vaja teha teisendus:

$$A(x_g, y_g, z_g) \xrightarrow{R(\varphi, \vartheta, \psi)} A'(x, y, z), \quad (2.14)$$

kus goniomeetri teljestikus  $z_g$  on paralleelne pöörleva teljega ning labori teljestikus  $z$  on paralleelne välise magnetvälja suunaga ( $z \parallel B_0$ ). Seega on  $\vartheta$  ja  $\psi$  alati teada ning  $\varphi$  muutub. Tihti asetatakse  $\vartheta$  ja  $\psi$  välise magnetväljaga risti:  $R(\varphi, 90, 90)$ .

## 2.4 Spinn-võre relaksatsioon magneetikutes

### 2.4.1 Spinn-võre relaksatsioon

Spinn-võre relaksatsiooniks  $T_1$  nimetatakse aega mis kulub spinn-süsteemil ergastatud olekust tagasi taastumiseks tasakaaluolekusse. Spinn-võre relaksatsioon näitab magneetuvuse taastumist z-suunal, mis on valitud välise magnetvälja suunaliseks. Kui magneetuvus tasakaaluolekus on  $M_0$ , siis ajahetkel  $t$  avaldub see

Täpsemalt vaadeldakse aine magneetuvuse vektori suunda. Peale ergastamist on magneetuvuse vektori suund muudetud ning  $T_1$  kirjeldab aega mis kulub kõikide spin-nide tagasi pöördumiseks välise magnetvälja suunda. Kui magneetuvus tasakaaluolekus on  $M_0$ , siis ajahetkel  $t$  avaldub see

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right). \quad (2.15)$$

### 2.4.2 Spinn-võre relaksatsioon paramagneetikutes

Paramagnetilistes ainetes toimub tuuma spinn-võre relaksatsioon paardumata elektroni poolt põhjustatud magnetvälja fluktuatsioonide tõttu. Kõrgel temperatuuril on tuuma spinn-võre relaksatsioon enamasti sõltumatu temperatuurist ja sõltumatu Larmori sagedusest[8]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{S(S+1)}{3} \frac{\sqrt{2\pi}}{\omega_e} \times \gamma_N^2 |A|^2, \quad (2.16)$$

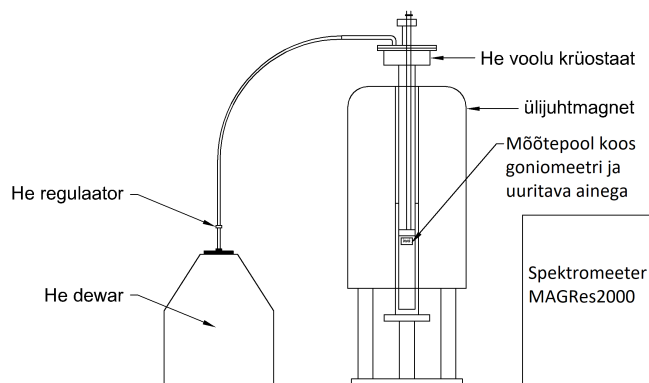
kus  $A$  on peenstruktuuri konstant ja

$$\omega_e = \frac{k_B}{\hbar} J \sqrt{2zS(S+1)/3} \quad (2.17)$$

on Heisenbergi vahetusvastasmõju sagedus, kus  $J$  on vahetusvastasmõju suurus ja  $z$  on vaadeldava spinni lähinaabrite arv.

## 2.5 Eksperimendi tehnika

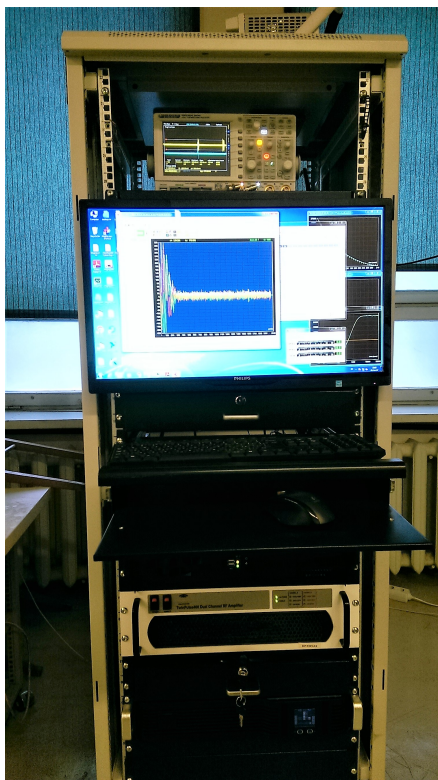
Läbi viidi TMR eksperiment, mille põhilisteks komponentideks on spektromeeter, krüostaat, mõõtepea, goniomeeter ning katseobjekt. Ülesehituse skeem on esitatud joonisel 2.3. Katsed viidi läbi temperatuurivahemikes 300K kuni 6K ning magnetväljas  $B=4.7T$ .



Joonis 2.3: Läbi viidud TMR eksperimendi skeem.

### 2.5.1 TMR Spektromeeter

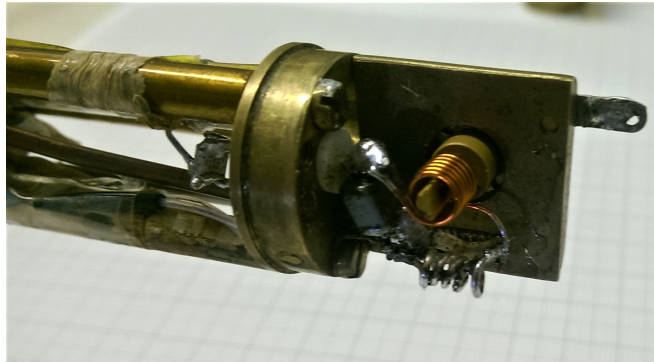
TMR mõõtmised toimusid spektromeetriga MAGRes2000 (joonis 2.4). Spektromeeter on kokku pandud A. P. Reyes firma poolt (USA) ning on liikuval raamil ja uudse tarkvaraga. Selle mobiilsus võimaldab liikuda erinevate magnetite vahel ning seega laieneb kasutusala erinevatesse eksperimendiruumidesse. Antud seadet saab kasutada kõiksuguste TMR katsete teostamisel. Võrreldes vanemate Brukeri seadmetega on sellel rohkem võimalusi erinevateks mõõtmisteks, kiireks andmete analüüsiks ning on edasiarendatud kasutajamugavus suurte hulkade mõõtmiste teostamiseks.



Joonis 2.4: Spektromeeter MagRes2000.

### 2.5.2 TMR mõõtepea, ühe teljega goniometer

Mõõtepea (joonis 2.5) on valmistatud KBFI-s sellisena, et see mahub kürostaadi sisse. Uuritav objekt on kinnitatud goniomeetrile, mida juhitakse manuaalselt mõõtepea ülemisest otsast vastavat keeret keerates (joonis 2.6). Keerates ühe täisringi, pöörab goniomeetri sees asetsev tigu uuritavat ainet 6 kraadi võrra. Aine pöörleb maaga paralleelselt ning ümber pöörlemistelje on mõõtepool, mille eesmärgiks on aine ergastamine ning signaali mõõtmine.



Joonis 2.5: Mõõtepea alumisel otsal on näha goniomeetrile kinnitatud uuritav objekt, mille ümber on mõõtepool.

### 2.5.3 He-voolu Krüostaat

Krüostaat (joonis 2.6) on konstrueeritud firmas JANIS Research inc (USA). Antud krüostaat võimaldab viia läbi katseid temperatuurivahemikes 4,5K kuni 300K. Temperatuuri hoidmiseks ja reguleerimiseks kasutati temperatuuri kontrolleri "332 Temperature Controller" firmalt Varian (USA). Temperatuuri anduriteks olid kalibreeritud CERNOX pooljuht takistid firmalt LakeShore (USA). Üks anduritest paiknes krüostaadis, teine paiknes TMR mõõtepeas (joonis 2.5) mõõtepooli läheduses. Krüostaat asetati ülijuht magnetvälja tugevusega  $B=4.7\text{T}$  ning mõõtepea asetati krüostaadi sisse.





Joonis 2.6: Ülijuhtmagnet (vasakul) ning krüostaat (paremal). Krüostaadi keskel on näha mõõtepea ülemist osa, kus asetsevad goniomeetri ning ergastussageduse regulaatorid.

#### 2.5.4 Spinn-võre relaksatsiooni mõõtmine

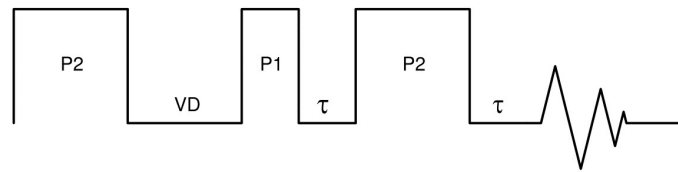
Spinn-võre relaksatsiooni aeg mõõdeti inversiooni-taastumise meetodiga (joonis 2.7). Selles rakendatakse 180 kraadne pulss, mis pöörab magnetvälja -z suunale, toimub magneetuvuse taastumine, rakendatakse 90 kraadne pulss ning mõõdetakse  $T_1$ . Ekspponentsiaalse relaksatsiooni puhul saadakse signaali amplituudiks

$$I(t) = I_0 \left( 1 - 2e^{-t/T_1} \right), \quad (2.18)$$

kus  $I_0$  on signaali amplituud, mis vastab tasakaalulisele magneetuvusele ja  $T_1$  on relaksatsiooni aeg. Reeglina ei lähe magneetuvuse ideaalne küllastumine korda (vahetult pärast küllastavat pulsside jada ei ole signaal võrdne nulliga), seepärast kasutatakse signaali töötlemisel kolme parameetriga sõltuvust

$$I(t) = I_0 - Ae^{-t/T_1}, \quad (2.19)$$

kus parameeter  $A$  on signaali amplituud, mis vastab tasakaalulise magneetuvuse küllastunud osale.



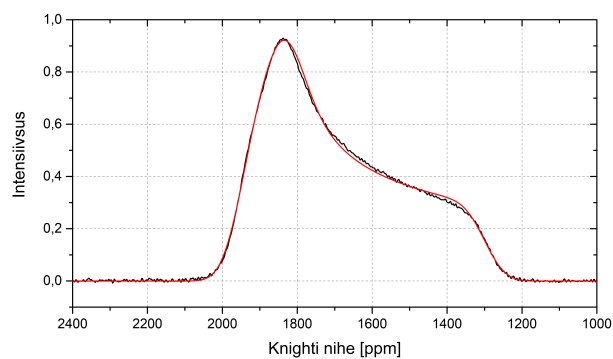
Joonis 2.7: Relaksatsiooni- ning spektrimõõtmiste pulssdiagramm. Relaksatsiooni mõõtmiseks ergastati pulsi pikkusega  $P2=4\mu\text{s}$ , pärast mida oodati aeg  $VD$ , mille ajal mõõdeti  $T_1$ , ergastati pulsiga  $P1=2\mu\text{s}$ , oodati aeg  $\tau=20\mu\text{s}$  ergastati veel ühe  $180^\circ$  pulsiga  $P2$  peale mida taatsus signaal.

## Peatükk 3

## Tulemused

### 3.1 $^{31}\text{P}$ TMR spekter $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$ pulbri proovist

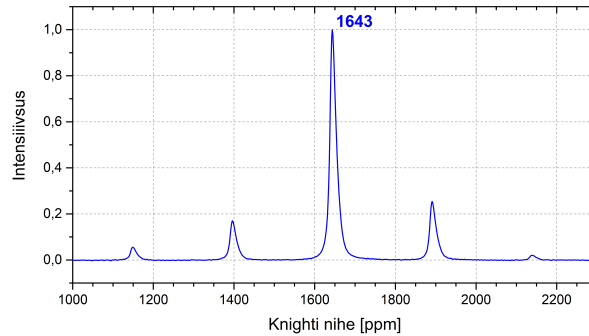
Teostasime BTCPO pulbri  $^{31}\text{P}$  TMR mõõtmised toatemperatuuril. Pulbrijoone kujust on võimalik hinnata Knighti nihke peaväärtuste suuruseid - pulbrijoone singulaarsuste väärtused annavad Knighti nihke tensori telgede peaväärtused. Joonisel 3.1 on toodud mõõdetud spekter. Pulbrijoone lähendusest saime peatelgede väärtusteks  $K_{11}=1952$  ppm,  $K_{22}=1832$  ppm ning  $K_{33}=1298$  ppm. Nendest väärtustest saab konstrueerida peatelgede süsteemi. Peatelgede süsteem on maatriks, kus on peatelgedeks Knighti nihke tensori maksimaalsed väärtused kolme telje suunas ning ülejäänud komponendid on nullid. Selle teist järku tensori abil saab määrata tensori kristalli teljestikus nagu oli seletatud peatükis 2.3.



Joonis 3.1:  $^{31}\text{P}$  TMR seisva pulbri spekter toatemperatuuril (sinine joon) ning lähendusjoon (punane), mis annab Knighti nihke tensori peaväärtusteks  $K_{11}=1952$ ,  $K_{22}=1832$ ,  $K_{33}=1298$  ppm. Joone laienemine on 8.3kHz.

Samuti teostasime pulbri  $^{31}\text{P}$  maagilise pöörlemise TMR mõõtmised toatemperatuuril ning ka madalal temperatuuril. Toatemperatuuri mõõtmine on toodud joonisel

3.2, madala temperatuuri mõõtmine oli samasugune. Kuna maagilise pöörlemise spektris on näha vaid üks joon, koos pöörlemisest tingitud külgribadega, saame öelda, et kõik fosfori tetraeedrid on struktuurselt ekvivalentsed.



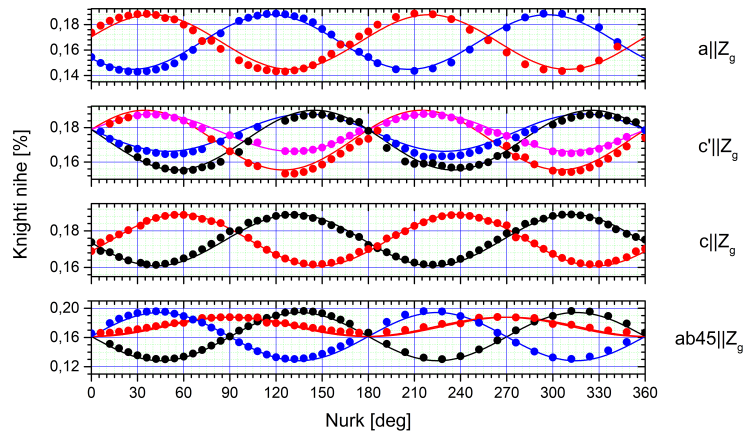
Joonis 3.2:  $^{31}\text{P}$  maagilise pöörlemise TMR pulbri spekter temperatuuril  $T=305\text{K}$ , pöörlemise sagedusega  $\nu=20\text{kHz}$ , magnetvälja sageduses  $80.99\text{MHz}$ . Peamine joon asetseb isotroopse Knighti nihke väärtuse kohas  $1643\text{ ppm}$ . Väiksemad jooned on maagilise pöörlemise külgribad, mis asetsevad peajoonest pöörlemise sageduse kaugustel.

## 3.2 Monokristalli pööramine toatemperatuuridel $T=285\text{K}$ ja $T=18\text{K}$ , Knighti nihke tensori orientatsioonid.

Knighti nihke tensori orientatsioonide määramiseks on vaja pöörata monokristalli kolme erineva telje ümber[5]. Paljudel juhtudel saab kasutada lisainformatsiooni, nt isotroopse nihke väärtus, peaväärtused vms, sel juhul saab hakkama ka kahe telje pööramisega. Peale TMR mõõtmiste teostamise ümber kolme telje on tarvis defineerida pöördemaatriksid, mis teisendavad peatelgede taustsüsteemi kristalli taustsüsteemi. Selleks kasutatakse Euleri pööret ZYZ, kus teostatakse algselt pööre  $\alpha$  ümber esialgse z-teljestiku, seejärel pööre  $\beta$  ümber uue telje  $y'$ , ja lõpuks pööre  $\gamma$  ümber uue telje  $z'$ . Selline Euleri pööre annab tulemuseks  $3\times 3$  maatriksi, kus pöördemaatriksi reaelemendid on võrdsed uute telgede suunakoosinustega vanade telgede suhtes ning maatriksi veerud vastavad vanade telgede suunakoosinustele uute telgede suhtes [9]. Peale teisendust kristalli teljestikku (nurkadega  $a_1, a_2, a_3$ ) teostatakse teisendus goniomeetri teljestikku (nurkadega  $b_1, b_2, b_3$ ) ning sealt edasi teadaolevasse labori teljestikku (nurkadega  $c_1, c_2, c_3$ ). Üldjuhul on sellistel mõõtmistel kristalli asend goniomeetril (nurgad  $b_1, b_2$  ja  $b_3$ ) teada. Küll aga võivad olla kristalli teljed ebatäpselt defineeritud ning väikesed variatsioonid füüsilises asendis goniomeetril, mis muudab sageduse sõltuvust goniomeetri nurgast. Samuti on teada goniomeetri asend magnetväljas (nurgad  $c_1, c_2$  ja  $c_3$ ), seega jääb üle

meie ülesandeks leida nurgad  $a_1$ ,  $a_2$  ja  $a_3$ , mis kirjeldavad magnetilise tensori asendit kristalli telgedes. Meie juhtumit kompenseerib asjaolu, et elementaarrakus on 8 erinevat fosfori iooni, mille resonantssagedused ja ka sõltuvus goniomeetri nurgast mõnedel juhtudel kattuvad. Nurkade välja selgitamiseks teostasime  $^{31}\text{P}$  TMR mõõtmised 360 kraadi sammuga 6 kraadi nelja erineva kristalli orientatsiooni jaoks goniomeetril. Joonisel 3.3 on esitatud tulemused temperatuuril  $T=285\text{K}$  (ülijuhtivas magnetis kujunes stabiilne temperatuur pisut allpool toatemperatuuri).

Otsisime kaheksat erinevat Euleri nurkade ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ) komplekti, mille korral leitud kaheksa maatriksit andsid eksperimendi tulemustele vastavad väärtused. Antud teiseduse jaoks kirjutasime programmi MatLab-is, mis võtab argumentideks Euleri nurgad  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  fikseeritud ( $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ) ja ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ) nurkade puhul ning väljastab tulemused, mida võrdleb teine funktsioon eksperimendi joontega ja väljastab veaarvu. Eksperimendid lähendati tulemuste võrdluseks esialgu lihtsate koosinusfunktsioonidega kahekordsest goniomeetri pöördenurgast  $c_3$ , mis on omane teistjärku tensorile. Proovides erinevaid kristalli teisendusi leidsime, et Euleri nurgad ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ) koondusid tõesti kaheksasse miinimumi ning proovides erinevaid goniomeetri asendeid saime kätte Euleri teisendused magnetilise nihke tensori pööramiseks kristalli telgedesse. Lähendatud joonte esialgsed funktsioonid ning leitud teisenduste parameetrid ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ), ( $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ) ja ( $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ) on antud tabelites 3.2, 3.1 ja Lisas A ning algoritm on Lisas C.



Joonis 3.3:  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$   $^{31}\text{P}$  TMR mõõtmised temperatuuril  $T=295\text{K}$  monokristalli pööramisel ümber nelja erineva telje. Eksperimentaalsed on lähendatud Euleri pöõretega kristalli peatelgede süsteemist labori telgedesse.

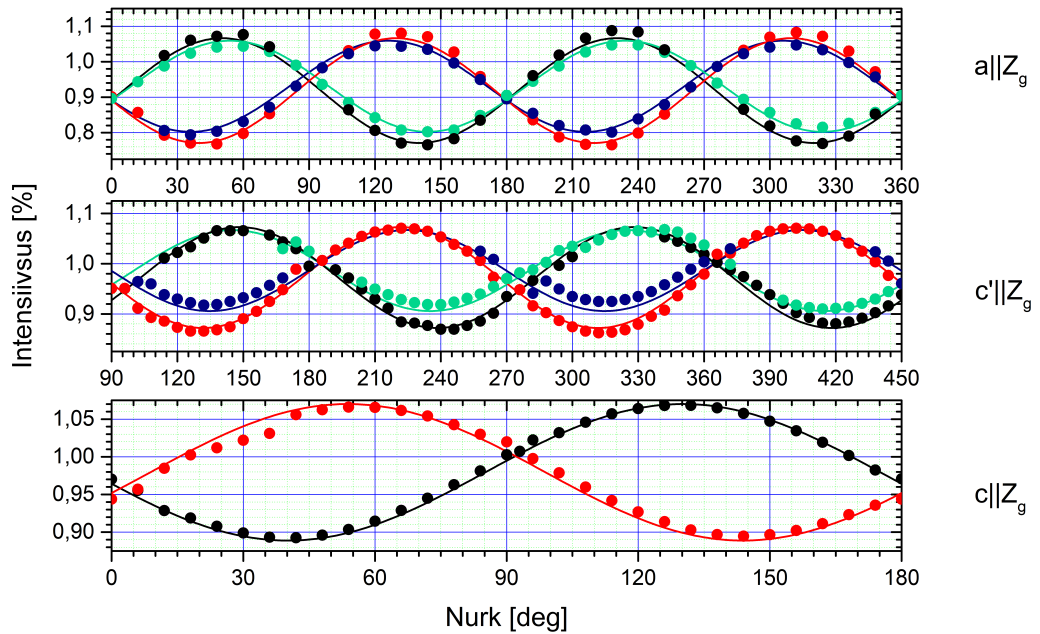
Temperatuuril  $T=18\text{K}$  tegime pööramise ümber telgede  $a$  ja  $b$  ning 180 kraadi pikuses ümber  $c$ -telje. Toatemperatuuril leitud Euleri teisendused sobisid tensori kirjeldamiseks ka temperatuuril  $T=18\text{K}$ . Muutused goniomeetri asendites toimusid vähesel määral. Suuremal määral muutus peatelgede taustsüsteem. Peatelgede väärtusteks temperatuuril  $T=18\text{K}$  leidsime  $K_{11} = 112\text{ ppm}$ ,  $K_{22} = 105\text{ ppm}$ ,  $K_{33} = 68\text{ ppm}$ . Tulemused on esitatud joonisel 3.4 ja tabelites 3.3, 3.1.

nr	$a_1$	$a_2$	$a_3$
1	30	45	-45
2	-30	45	45
3	30	45	135
4	-30	45	-135
5	30	135	45
6	-30	135	-45
7	30	135	-135
8	-30	135	135

Tabel 3.1: Euleri nurgad kristalli pööramiseks peatelgede taustsüsteemist labori teljestikku temperatuuridel  $T=285\text{K}$  ja  $T=18\text{K}$ .

	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$K_{11}$	$K_{22}$	$K_{33}$
$a  Z_g$	0	90	12	(-12:372)	90	0	$1.980 \cdot 10^{-3}$	$1.854 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$
$c'  Z_g$	90	6	90	(-12:372)	90	-10	$1.980 \cdot 10^{-3}$	$1.854 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$
$c  Z_g$	0	0	85	(-12:372)	90	0	$1.980 \cdot 10^{-3}$	$1.854 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$
$ab45  Z_g$	40	90	0	(-12:372)	90	-10	$1.980 \cdot 10^{-3}$	$1.854 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$

Tabel 3.2: Euleri nurgad kristalli pööramiseks peatelgede taustsüsteemist labori teljestikku temperatuuril  $T=285\text{K}$ .

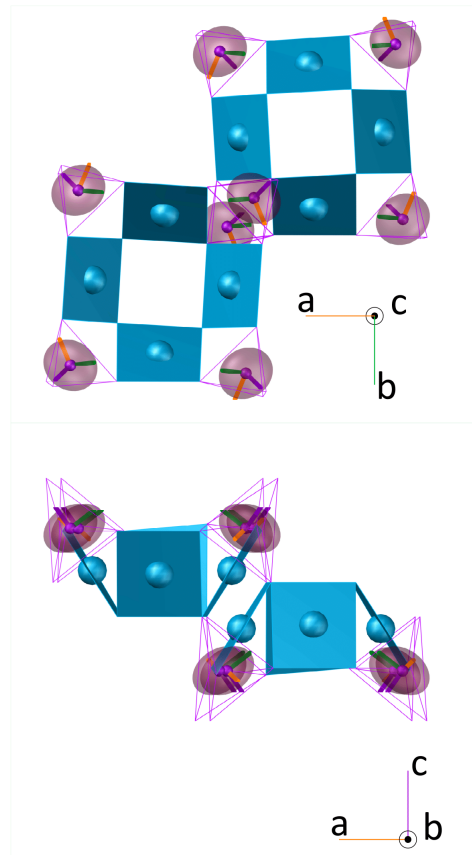


Joonis 3.4:  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$   $^{31}\text{P}$  TMR mõõtmised temperatuuril  $T=18\text{K}$  monokristalli pööramisel ümber kolme erineva telje. Eksperimentaalsed on lähendatud Euleri pöõretega kristalli peatelgede süsteemist labori telgedesse.

	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$K_{11}$	$K_{22}$	$K_{33}$
$c  Zg$	0	0	88	(-12:372)	90	0	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	$0.68 \cdot 10^{-3}$
$c'  Zg$	90	3	85	(-12:372)	90	10	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	$0.68 \cdot 10^{-3}$
$a  Zg$	-4	90	0	(-12:372)	90	0	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-2}$	$0.68 \cdot 10^{-3}$

Tabel 3.3: Euleri nurgad kristalli pööramiseks peatelgede taustsüsteemist kristalli teljestikku temperatuuril  $T=18K$ .

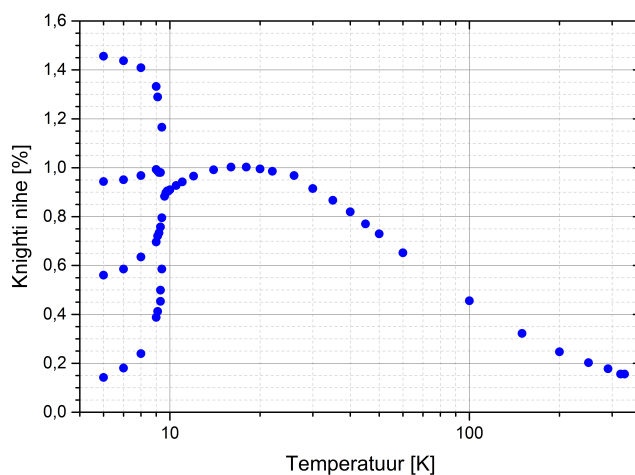
Joonisel 3.5 on esitatud leitud tulemused struktuuris kahel kõrvuti asetseval  $Cu^{2+}$  kuplil. Tensorid on kujutatud pöördellipsitena, mille peatelgede pikkused on saadud pulbri mõõtmistest ning telgede orientatsioonid Euleri pöörete abil.



Joonis 3.5:  $Ba(TiO)Cu_4(PO_4)_4$  struktuur kahest erinevast  $Cu^{2+}$  kuplist (sinised ruudud) koos kaheksa erineva fosfori tetraedruga mille tuuma asukohades on esitatud Knighti nihke tensorid (roosad pöördellipsoidid). Tensoritel on kolm peatelge – roheline, oranž, tume-violetne, mis vastavad nihketensori peaväärtustele  $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$ .

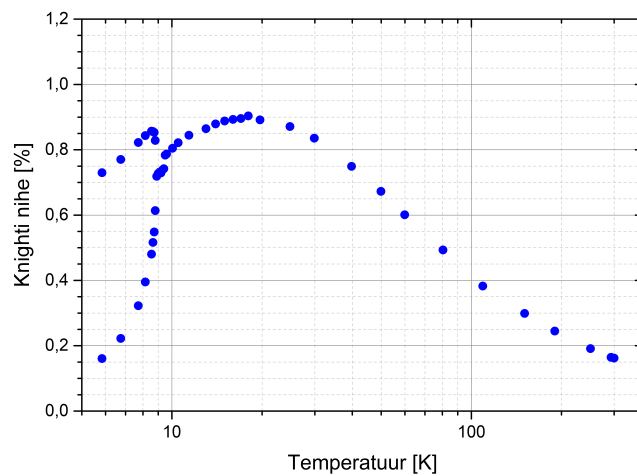
### 3.3 $^{31}\text{P}$ Knighti nihke temperatuurisõltuvus, Clogston-Jaccorino graafik, ülipeen vastasmõju konstant, Neeli temperatuuril tekkivad uued jooned.

Teostasime  $^{31}\text{P}$  Knighti nihke temperatuurimõõtmised uuritava aine orientatsioonidel  $a||B$  (joonis 3.6) ning  $c||B$  (joonis 3.7). Kuni Néeli temperatuurini  $T_N=10\text{K}$  esineb magnetilisele vastuvõtlikkusele sarnane trend. Temperatuuridel allpool  $T_N$  toimub spektri joone lõhenemine. Orientatsiooni  $c||B$  korral lõheneb joon kaheks ning  $a||B$  juhul neljaks. Spektri joone lõhenemine viitab täiendava magnetvälja tekkele magnetiliselt korrastunud faasis. Saab öelda, et kristalli  $c$ -telje sihis tekib täiendavast magnetväljast kaks erinevat projektsiooni seestast  $a$ -telje sihis tekib 4 erinevat täiendava magnetvälja projektsiooni.



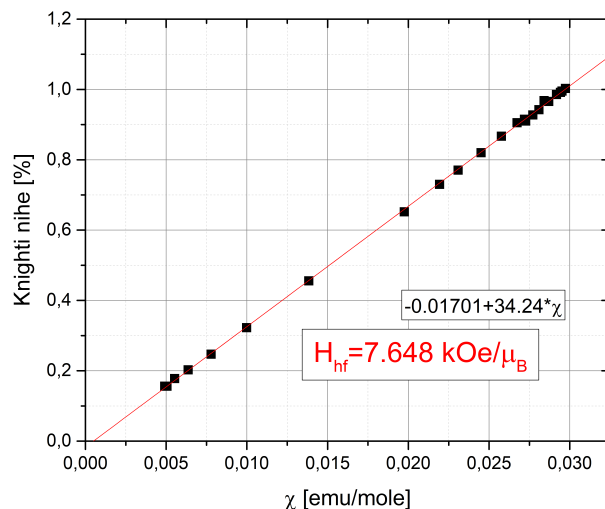
Joonis 3.6: Knighti nihke temperatuurisõltuvus, kui  $a$ -telg on paralleelne magnetväljaga.





Joonis 3.7: Knighti nihke temperatuurisõltuvus, kui c-telg on paralleelne magnetväljaga.

Paramagnetilises faasis jälgib Knighti nihke temperatuurisõltuvus magnetilise vastuvõtlikkuse kõverat. Joonistades välja magnetilise vastuvõtlikkuse temperatuurisõltuvuse x-teljele ning Knighti nihke temperatuurisõltuvuse y-teljele saame Clogston-Jaccarino graafiku (joonis 3.8). Clogston-Jaccarino graafiku tõusust on võimalik leida ülipeen välja suuruse seosest  $K = K_0 + \frac{H_{hf}}{N_A \mu_B} \chi$  ([10], 2.9), mille väärtuseks saime  $H_{hf} = 7.648 kOe / \mu_B$ .



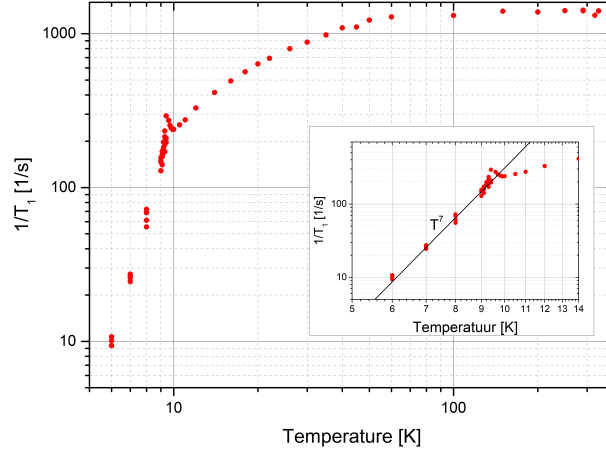
Joonis 3.8: Clogston-Jaccarino graafik magnetväljaga  $a$ -telje suunas. Eksperimendi punktid (mustad) on lähendatud lineaarse joonega, mille tõusu järgi leidsime ülipeen välja tugevuse  $H_f = 7.648 kOe/\mu_B$ .

### 3.4 $T_1$ relaksatsiooni temperatuurisõltuvus. Hinnang vastasmõju suurusele.

Fosfori  $^{31}\text{P}$  spinn-võre relaksatsiooni kiiruse  $1/T_1$  temperatuurisõltuvus on näidatud joonisel 3.9. Relaksatsioon on mõõdetud inversioon-taastumise meetodil ja monokristalli asendis, kus kristalli  $a$ -telg on orienteeritud välise magnetvälja suunas,  $a \parallel B$ . Kogu temperatuurivahemikus oli magneetuvuse ajaline taastumine kirjeldatav ühe eksponentsiaalsega:

$$M(\tau) = M_0(1 - A \exp(-\tau/T_1)), \quad (3.1)$$

kus  $M(\tau)$  on tuumade magneetuvus pärast magneetuvuse invertteerimist, pärast ooteaega  $\tau$  ning  $M_0$  on tasakaaluline magneetuvus; kordaja  $A \leq 2$  sõltub invertteeriva impulsi täpsusest ja  $T_1$  on spinn-võre relaksatsiooni aeg.



Joonis 3.9:  $^{31}\text{P}$  spinn-võre relaksatsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist. Väiksel paneelil on näidatud relaksatsioonikõvera käik Neel'i temperatuuri ümbruses log-log skaalas, pidev joon näitab relaksatsiooni kiiruse astmelist sõltuvust temperatuurilist  $1/T_1 \propto T^7$ .

Jooniselt on näha, et temperatuuril  $T > 60\text{K}$  on relaksatsiooni kiirus peaaegu konstantne, tüüpiliselt paramagneetikule, kus relaksatsioon on põhjustatud magnetmomentide fluktuatsioonidest. Enne faasiüleminekut toimub relaksatsioonikiiruse kasv, mis on seotud magnetmomentide fluktuatsioonide aeglustumisest. Allpool Néel'i temperatuuri toimub järsk (astmeline) relaksatsiooni kiiruse vähenemine  $1/T_1 \propto T^7$ .

Järgides Moriya teooriat tuumaspinnide relaksatsioonist paramagneetilises faasis [4] selgub, et temperatuuridel  $T \gg T_N$  avaldub järgmiselt:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2 \sqrt{2\pi} S(S+1)}{3\omega_E z'} A_{hf}^2, \quad (3.2)$$

kus  $\gamma_N$  on tuuma güromagnetiline suhe (antakse ühikutes  $s^{-1}G^{-1}$ ),  $S$  on tuuma spinni arv,  $A_{hf}$  on elektroonsete magnetmomentide poolt põhjustatud ülipeen väli tuuma asukohas (mõõdetakse ühikutes  $Oe/\mu_B$ ),  $z' = 2$  on fosfori lähinaabritest vaskede arv ja  $\omega_E = (|J|k_B/\hbar)\sqrt{2zS(S+1)/3}$  on nn Heisenbergi vahetus-sagedus (ühikutes  $rad\ s^{-1}$ ), kus  $z = 2$  on fluktueeriva spinni  $\text{Cu}^{2+}$  naabrite arv,  $S = 1/2$  on elektroonse spinni arv,  $k_B$  on Boltzmanni konstant,  $\hbar$  on Plancki konstant ja  $J$  on spinnide vahetusvastasmõju konstant (ühikutes Kelvini kraadid).

Clogston-Jaccarino graafikult leitud ülipeen välja tugevus  $A_{hf} = 7650\text{ }Oe/\mu_B$  võimaldab kõrge temperatuuri relaksatsiooni kiiruse väärtuse  $1/T_1 = 1410\text{ s}^{-1}$  abil hinnata kupli magnetmomentide vahelise vahetusvastasmõju suurust. Tulemuseks saame  $J = 35\text{ K}$  ja fluktuatsioonide sageduseks  $\omega_E = 4.5 \cdot 10^{12}\text{ rad/s}$ . Leitud tulemus on kooskõlas DFT arvutustest [2] leitud väärtusega  $J = 3.0\text{ meV} = 34.8\text{ K}$ .

### 3.5 Monokristalli pööramine magnetiliselt korrastunud faasis $T=6\text{K}$ , Fosfori tuumal indutseeritud magnetvälja amplituudid ja suunad.

Temperatuuril  $T=6\text{K}$  teostatud monokristalli pööramisega  $^{31}\text{P}$  TMR spektri mõõtmised näitavad selgelt, et on toimunud faasiüleminek. Resonantssageduse mõõtmised teostati monokristalli pööramisel ümber kristalli  $c$ -telje (joonis 3.11) ning ümber kristalli  $a$ -telje (joonis 3.10). Erinevalt ülalpool temperatuuri  $T_N$  teostatud mõõtmistest on näha kaheksat erinevat joont.

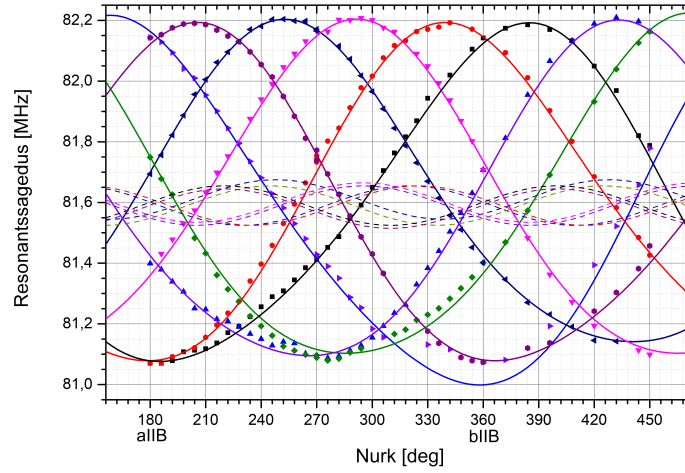
Eksperimenti punktid on lähendatavad seosega

$$F = A + B \cos(\alpha - \alpha_1) + C \cos(2(\alpha - \alpha_2)), \quad (3.3)$$

kus  $A$  on konstantne sagedus;  $B$ ,  $C$  on pöördenurgast sõltumatud amplituudid. Sealjuures amplituud  $B$  väljendab täiendavat magnetvälja projektsiooni välise magnetvälja sihile, faasi nurk  $\alpha_1$  väljendab selle magnetvälja projektsiooni suunda teatud kristalli suunast; amplituud  $C$  vastab teist järku tensori (keemiline nihe ja/või lähedused oleva magnetmomendi poolt põhjustatud dipolaarne nihe) nurgasõltuvuse amplituudile, faasinurk  $\alpha_2$  on seotud nimetatud tensorite orientatsioonidega kristalli telgede suhtes.

Lähendasime graafikutele olevad eksperimenti punktid selle seose järgi ning saime teada sageduse nihke amplituudid ning faasid. Analüüsist leitud pöörde  $c||Z_g$  eksperimenti punktide lähendamisest saadud amplituudid ja faasinurgad on esitatud tabelis 3.6. Tabelist selgub, et kõikide täiendava magnetvälja projektsioonide algfaasid ( $\alpha_1$ ) on ligikaudu  $16^\circ$  või  $-16^\circ$  koos  $90$  kraadise faasisammuga.

Joonisel 3.10 on esitatud resonantssageduste sõltuvus pöördel  $a||Z_g$ . Analüüsist saadud amplituudid ja faasinurgad on antud tabelis 3.4. Siin on näha kahe erineva amplituudiga sõltuvust. Neli suurema amplituudiga joont ning neli väiksema amplituudiga joont on põhjustatud täiendavate magnetväljade erinevatest suundadest  $a$ -telje suhtes. Väljad, mis on suunatud  $a$ -telje lähedalt tekitavad välise magnetvälja suunas ümber  $a$ -telje pöörates väiksema amplituudiga projektsiooni. Arvestades aine struktuuri tetraeedrilist kuju, võime eeldada, et ümber  $b$ -telje pöörates võiks tulemus olla samasugune, kus amplituudid on kahe joone vahel vahetatud. Teades, et nendel kahel juhul on pööramise alguses,  $0^\circ$  juures, seal, kus kõik jooned ristuvad kahes punktis, magnetväli paralleelne vastavalt  $b$ -teljega või  $a$ -teljega, saame öelda, millise telje suunas faasipööret kirjeldavad joone maksimumid. Kahelt jooniselt sai kokku leitud 8 erinevat nurka kolmes tasapinnas, mis kirjeldavad ära 8 erineva fosfori Knighti nihke väljade suunad. Arvestades leitud projektsioonide amplituude leidsime indutseeritud magnetvälja suuruseks  $B_1=38\pm 2\text{ mT}$ .

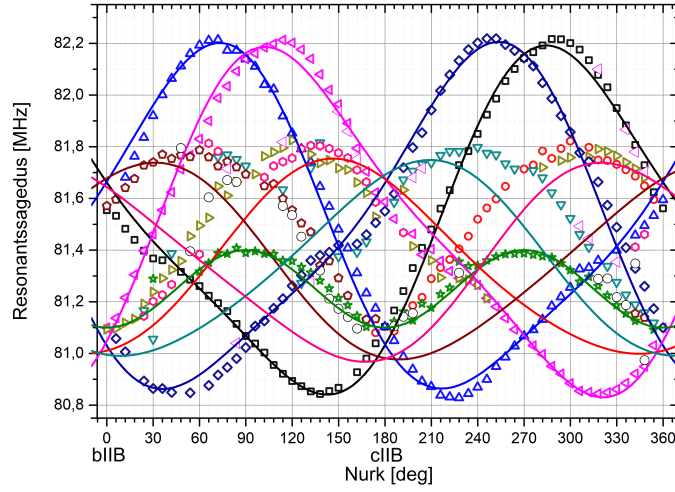


Joonis 3.10:  $^{31}\text{P}$  resonantssageduste sõltuvus temperatuuril  $T=6\text{K}$  BTCPO monokristalli pööramisel ümber kristalli  $c$ -telje. Eksperimentaalsed punktid on lähendatud valemiga 3.3 tabelis 3.6 toodud parameetritega.

nr	$A$	$B$	$\alpha_1$	$C$	$\alpha_2$
1	81.59	0.57	166	0.065	-40
2	81.59	0.55	-161	0.065	40
3	81.51	0.53	-105	0.065	68
4	81.59	0.55	-70	0.065	-65
5	81.59	0.57	-14	0.065	-35
6	81.59	0.57	-18	0.065	40
7	81.59	0.57	77	0.065	65
8	81.60	0.56	110	0.065	-65

Tabel 3.4: Kristalli pööramisel ümber  $c||Z_g$  tulemustest saadud parameetrid vastavalt valemile 3.3.

Ümber  $a$ -telje monokristalli pööramisest (joonis 3.11) saime kaks erinevat projektiooni vastavalt  $a$ - ja  $b$ -telgede suhtes. Analüüsist leitud pöörde  $a||Z_g$  eskperimendi punktide lähendamisest saadud amplituudid ja faasinurgad on esitatud tabelis 3.5. Mõlemale projektioonile leidsime neli erinevat nurka teineteise suhtes 90 kraadise faasinihkega. Nendest neljast projektioonist lähtudes saame öelda, et kaks on lähedal  $a$ -teljele ning kaks on lähedal  $b$ -teljele. Jooniste 3.10 ja 3.11 joonevõrrandid on antud lisas B.



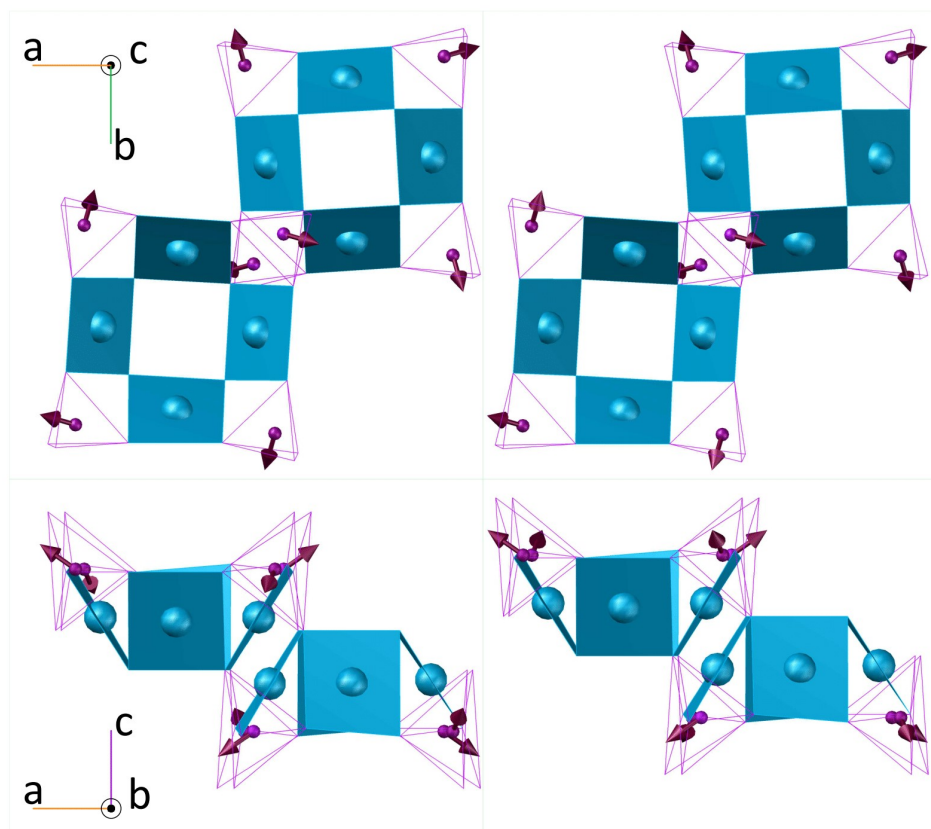
Joonis 3.11:  $^{31}\text{P}$  resonantssageduste sõltuvus temperatuuril  $T=6\text{K}$  BTCPO monokristalli pööramise ümber kristalli c-telje. Eksperimentaalsed punktid on lähendatud valemiga 3.3 tabelis 3.6 toodud parameetritega.

nr	$A$	$B$	$\alpha_1$	$C$	$\alpha_2$
1	81.48	0.63	60	0.065	-90
2	81.49	0.63	120	0.065	80
3	81.48	0.63	-120	0.065	-90
4	81.48	0.63	-60	0.065	85
5	81.35	0.373	21	0.065	60
6	81.35	0.373	153	0.065	50
7	81.35	0.373	159	0.065	50
8	81.35	0.373	-27	0.065	-70
*	81.25	0.0	45	0.065	-90

Tabel 3.5: Kristalli pööramise ümber  $a||Z_g$  tulemustest saadud parameetrid vastavalt valemile 3.3.

Leitud tulemused on heas kooskõlas Knighti nihke temperatuurisõltuvustega peatükis 3.3. Pöörates ainet ümber a-telje on näha, kui magnetväli on paralleelne b- või c-teljega, toimub kõikide joonte kattumine kahes punktis. Sama kirjeldas joonis 3.7, kus on näha temperatuurisõltuvust, kui  $a||B$  või  $b||B$  ning joonis 3.6 kinnitab nelja joone käiku olukorras, kus  $a||B$ .

Antud andmete põhjal ei saa öelda, kumba pidi asetsevad need kaks asendit ja seega esitame kaks võimalikku juhtu. Joonisel 3.12 on esitatud kaks võimalikku fosfori tuumadel indutseeritud täiendavate väljade konfiguratsiooni kahe erineva kupli ümber asetsevate fosfori tuumade asukohtades ning tabelis 3.6 nurgakomplektid nende asendite kirjeldamiseks. Arvestades peatükis 1 kirjeldatud spinnide asetusi  $\text{Cu}^{2+}$  ionide asukohtades leiame, et tõenäolisem on parempoolne juht, kus magnetväljad on suunatud c-telje suhtes vaheldumisi üles ja alla.

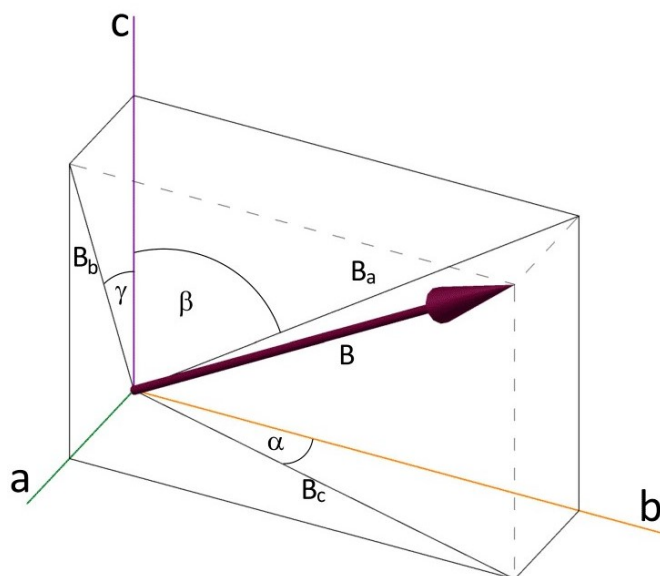


Joonis 3.12:  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  struktuur temperatuuril  $T=6\text{K}$ . Sinised ruudud tähistavad  $\text{Cu}^{2+}$  ionide asetusi ning lillad tetraeedrid  $^{31}\text{P}$  asukohti. Punased nooled näitavad TMR mõõtmistest saadud magnetiliste  $\text{Cu}^{2+}$  ionide tekitatud lokaalsete staatiliste väljade suuruseid ning suundasid. Eksperimenti andmetest saame järeldada kahte võimalikku juhtu.

nr	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
1	16	55	24
2	106	55	24
3	196	55	24
4	286	55	24
5	-16	-125	-156
6	-106	-125	-156
7	-196	-125	-156
8	-286	-125	-156

nr	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
1	16	55	24
2	106	125	156
3	196	55	24
4	286	125	156
5	-16	-125	-156
6	-106	-55	-24
7	-196	-125	-156
8	-286	-55	-24

Tabel 3.6: Nurgad kristalli pööramiseks peatelgedele taustsüsteemist kristalli teljestikku temperatuuril  $T=6K$  vastavalt skeemile 3.13.



Joonis 3.13: Skeem  $^{31}P$  TMR mõõtmistest monokristalli pööramisega temperatuuril  $T=6K$  leitud täiendava magnetvälja suundasid kirjeldavate nurkade asetuste kohta. Projektsioonide pikkused, mis saadi jooniste 3.11 ja 3.11 spektrihoonte amplituudidest, on  $B_a = 0,63MHz$ ,  $B_b = 0,373MHz$ ,  $B_c = 0,55MHz$  ning kogumagnetväli seega  $B = 0,6646MHz = 38,5 \text{ mT}$ . Nurkade väärtused on antud tabelis 3.6.



# Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti multiferroidse aine  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  monokristalli lokaalse struktuuri iseärasusi ja spinndünaamikat paramagnetilises faasis ja magnetiliselt korrastunud faasis kasutades fosfori  $^{31}\text{P}$  tuumamagnetresonantsi tehnikat. Uuringud andsid järgmised tulemused:

- $^{31}\text{P}$  TMR sageduste sõltuvusest monokristalli orientatsioonist määrati  $^{31}\text{P}$  magnetilise nihketensori peaväärtused ja peatelgede orientatsioonid elementaarraku kaheksa fosfori jaoks paramagnetilises faasis toatemperatuuril ja temperatuuril  $T=18\text{K}$ .
- Knighti nihke sõltuvusest magnetilisest vastuvõtlikkusest määrati vase magnetmomentide poolt põhjustatud ülipeenvälja tugevus fosfori asukohas  $H_{hf} = 7.65 \pm 0.02\text{kOe}/\mu_B$ .
- Mõõdeti  $^{31}\text{P}$  spinn-võre relaksatsiooni sõltuvus temperatuurist.  $T_1$  väärtustest kõrgetel temperatuuridel leiti ligikaudne hinnang vahetus vastasmõju amplituudile vase magnetmomentide vahel  $J \approx 35\text{K}$ .
- $^{31}\text{P}$  TMR sageduste sõltuvusest monokristalli pööramisel magnetiliselt korrastunud faasis leiti, et vase spinnide poolt indutseeritakse fosforite asukohas staatiline magnetväli  $B_1 = 38 \pm 2\text{ mT}$  kaks võimalikku asetust nende väljade suundadele.

# Kirjandus

- [1] K. Kimura, P. Babkevich, M. Sera, M. Toyoda, K. Yamauchi, G. S. Tucker, J. Martius, T. Fennell, P. Manuel, D. D. Khalyavin, R. D. Johnson, T. Nakano, Y. Nozue, H. M. Rønnow, and T. Kimura. Magnetodielectric detection of magnetic quadrupole order in  $ba(tio)cu_4(po_4)_4$  with  $cu_4o_{12}$  square cupolas. *Nature Communications*, 7:13039–, October 2016.
- [2] Kenta Kimura, Masakazu Sera, and Tsuyoshi Kimura.  $A^{2+}$  cation control of chiral domain formation in  $A(TiO)Cu_4(PO_4)_4$  ( $A = Ba, Sr$ ). *Inorganic Chemistry*, 55(3):1002–1004, 2016.
- [3] K.Kimura P.Babkevich, L.Testa. Magnetic Structure of  $Ba(TiO)Cu_4(PO_4)_4$  probed using spherical neutron polarimetry. *Phys. Rev. B*, 96(21):214436, Dec 2017.
- [4] K. Kimura, M. Toyoda, P. Babkevich, K. Yamauchi, M. Sera, V. Nassif, H. M. Rønnow, and T. Kimura. A-cation control of magnetoelectric quadrupole order in  $A(TiO)Cu_4(PO_4)_4$  ( $A = Ba, Sr$ , and  $Pb$ ). *Phys. Rev. B*, 97:134418, Apr 2018.
- [5] Michael Mehring. *High Resolution NMR Spectroscopy in solids*. Springer-Verlag, 1976.
- [6] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press inc., 2001.
- [7] A. D. McLachlan A. Carrington. *Introduction to Magnetic Resonance*. Science Paperback by Chapman and Hall Ltd, 1979.
- [8] R. Melzi, S. Aldrovandi, F. Tedoldi, P. Carretta, P. Millet, and F. Mila. Magnetic and thermodynamic properties of  $li_2vosio_4$  : a two-dimensional  $s = 1/2$  frustrated antiferromagnet on a square lattice. *Phys. Rev. B*, 64:024409, Jun 2001.
- [9] <http://easyspin.org/documentation/eulerangles.html>.
- [10] A. M. Clogston, V. Jaccarino, and Y. Yafet. Interpretation of Knight shifts and susceptibilities of transition metals: Platinum. *Phys. Rev.*, 134:A650–A661, May 1964.

LISAD

# Lisa A

## Temperatuuridel T=295K ning T=18K eksperimendi lähenduskõverad ning Euleri teisenduste nurgad

### A.1 T=295K

#### A.1.1 Esialgsed lähendusjooned

Eksperimendi tulemused lähendati Euleri teisenduste leidmiseks järgmiste joontega:

rot  a	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>y_1 = 0.1658 + 0.0229 \cdot \cos(2 \cdot (x - 34))</math></li><li>• <math>y_2 = 0.1658 + 0.0229 \cdot \cos(2 \cdot (x + 61))</math></li></ul>
rot  b	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>y_1 = 0.1766 + 0.0111 \cdot \cos(2 \cdot (x - 39))</math></li><li>• <math>y_2 = 0.171 + 0.01716 \cdot \cos(2 \cdot (x - 39))</math></li><li>• <math>y_3 = 0.176 + 0.01173 \cdot \cos(2 \cdot (x + 37))</math></li><li>• <math>y_4 = 0.1716 + 0.01600 \cdot \cos(2 \cdot (x + 33))</math></li></ul>
rot  c	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>y_1 = 0.1753 + 0.0136 \cdot \cos(2 \cdot (x - 58))</math></li><li>• <math>y_2 = 0.1753 + 0.0138 \cdot \cos(2 \cdot (x + 50))</math></li></ul>
rot  ab45	<ul style="list-style-type: none"><li>• <math>y_1 = 0.163 + 0.032700 \cdot \cos(2 \cdot (x - 42))</math></li><li>• <math>y_2 = 0.163 + 0.032720 \cdot \cos(2 \cdot (x + 44))</math></li><li>• <math>y_3 = 0.1766 + 0.01111 \cdot \cos(2 \cdot (x + 90))</math></li></ul>

Tabel A.1:  $^{31}\text{P}$  TMR kristalli pööramise eksperimendi lähendusjooned temperatuuril T=295KK.

Siin amplituudide väärtused on antud protsentuaalsete väärtustena Larmori sagedusest  $\omega_L = 80.986\text{MHz}$ .

### A.1.2 Goniomeetri nurgad

Reaalsed Euleri nurgad  $(\alpha, \beta, \gamma)$  teisendamiseks goniometri teljestikku erinesid teoorias teadaolevatest ning nendeks leidsime:

$$\begin{aligned} \text{rot}||a &: (0, 90, 12) \\ \text{rot}||b &: (90, 6, 90) \\ \text{rot}||c &: (0, 0, 85) \\ \text{rot}||ab45 &: (40, 90, 0) \end{aligned}$$

### A.1.3 Euleri nurgad peatelgede taustsüsteemi teisendamiseks kristalli teljestikku

nr	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
1	30	45	-45
2	-30	45	45
3	30	45	135
4	-30	45	-135
5	30	135	45
6	-30	135	-45
7	30	135	-135
8	-30	135	135

Tabel A.2: Euleri nurgad kristalli pööramiseks peatelgede taustsüsteemist kristalli teljestikku temperatuuril  $T=18K$ .

## A.2 $T=18K$

### A.2.1 Esialgsed lähendusjooned

Eksperimenti tulemused lähendati Euleri teisenduste leidmiseks järgmiste joontega:

rot  a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>y_1 = 0.9247 + 0.161 \cdot \cos(2 \cdot (x - 53))</math></li> <li>• <math>y_2 = 0.9247 + 0.161 \cdot \cos(2 \cdot (x + 50))</math></li> <li>• <math>y_2 = 0.9247 + 0.1247 \cdot \cos(2 \cdot (x - 54))</math></li> <li>• <math>y_2 = 0.924 + 0.1272 \cdot \cos(2 \cdot (x + 51))</math></li> </ul>
rot  b	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>y_1 = 0.9865 + 0.0722 \cdot \cos(2 \cdot (x + 33))</math></li> <li>• <math>y_2 = 0.968 + 0.105 \cdot \cos(2 \cdot (x - 42))</math></li> <li>• <math>y_3 = 0.968 + 0.0975 \cdot \cos(2 \cdot (x + 30))</math></li> <li>• <math>y_4 = 0.993 + 0.074 \cdot \cos(2 \cdot (x - 44))</math></li> </ul>
rot  c	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>y_1 = 0.981 + 0.088 \cdot \cos(2 \cdot (x + 50))</math></li> <li>• <math>y_2 = 0.981 + 0.087 \cdot \cos(2 \cdot (x - 56))</math></li> </ul>

Tabel A.3:  $^{31}\text{P}$  TMR kristalli pööramise eksperimendi lähendusjooned temperatuuril  $T=18\text{K}$ .

Siin amplituudide väärtused on antud protsentuaalsete väärtustena Larmori sagedusest  $\omega_L = 80.986\text{MHz}$ .

### A.2.2 Goniomeetri nurgad

Reaalsed Euleri nurgad  $(\alpha, \beta, \gamma)$  teisendamiseks goniometri teljestikku erinesid teoorias teadaolevatest ning nendeks leidsime:

$$\begin{aligned}
\text{rot}||\text{a} &: (-4, 90, 0) \\
\text{rot}||\text{b} &: (90, 3, 85) \\
\text{rot}||\text{c} &: (0, 0, 88)
\end{aligned}$$

### A.2.3 Euleri nurgad peatelgede taustsüsteemi teisendamiseks kristalli teljestikku

Need teisendused jäid kõrgetemperatuurse juhuga samaks.

nr	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
1	16	55	24
2	106	55	24
3	196	55	24
4	286	55	24
5	74	55	24
6	164	55	24
7	254	55	24
8	344	55	24

Tabel A.4: Euleri nurgad kristalli pööramiseks peatelgede taustsüsteemist kristalli teljestikku temperatuuril  $T=18\text{K}$ .

# Lisa B

## Korrastatud faasis temperatuuril T=6K eksperimentide lähenduskõverad

Eksperimendi tulemused lähendati järgmiste joontega:

rot  c	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>y_1 = 81.59 + 0.57 \cdot \cos((x - 166)) + 0.065 \cdot \cos(2 \cdot (x + 40))</math></li> <li>• <math>y_2 = 81.59 + 0.55 \cdot \cos((x + 161)) + 0.065 \cdot \cos(2 \cdot (x - 40))</math></li> <li>• <math>y_3 = 81.61 + 0.53 \cdot \cos((x + 105)) + 0.065 \cdot \cos(2 \cdot (x - 68))</math></li> <li>• <math>y_4 = 81.59 + 0.55 \cdot \cos((x + 70)) + 0.065 \cdot \cos(2 \cdot (x + 65))</math></li> <li>• <math>y_5 = 81.59 + 0.55 \cdot \cos((x + 14)) + 0.065 \cdot \cos(2 \cdot (x + 35))</math></li> <li>• <math>y_6 = 81.59 + 0.55 \cdot \cos((x - 18)) + 0.065 \cdot \cos(2 \cdot (x - 40))</math></li> <li>• <math>y_7 = 81.59 + 0.55 \cdot \cos((x - 77)) + 0.065 \cdot \cos(2 \cdot (x - 65))</math></li> <li>• <math>y_8 = 81.60 + 0.56 \cdot \cos((x - 110)) + 0.065 \cdot \cos(2 \cdot (x + 65))</math></li> </ul>
rot  a	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>y_1 = 81.48 + 0.63 \cdot \cos((x - 60)) + 0.13 \cdot \cos(2 \cdot (x + 90))</math></li> <li>• <math>y_2 = 81.49 + 0.63 \cdot \cos((x - 120)) + 0.135 \cdot \cos(2 \cdot (x - 80))</math></li> <li>• <math>y_3 = 81.48 + 0.63 \cdot \cos((x + 120)) + 0.135 \cdot \cos(2 \cdot (x + 90))</math></li> <li>• <math>y_4 = 81.48 + 0.63 \cdot \cos((x + 60)) + 0.135 \cdot \cos(2 \cdot (x - 85))</math></li> <li>• <math>y_5 = 81.35 + 0.373 \cdot \cos((x - 21)) + 0.04 \cdot \cos(2 \cdot (x - 60))</math></li> <li>• <math>y_6 = 81.35 + 0.373 \cdot \cos((x - 153)) + 0.04 \cdot \cos(2 \cdot (x + 50))</math></li> <li>• <math>y_7 = 81.35 + 0.373 \cdot \cos((x + 159)) + 0.04 \cdot \cos(2 \cdot (x - 50))</math></li> <li>• <math>y_8 = 81.35 + 0.373 \cdot \cos((x + 27)) + 0.05 \cdot \cos(2 \cdot (x + 70))</math></li> <li>• <math>y^* = 81.25 + 0.0 \cdot \cos(x + 45) + 0.15 \cdot \cos(x - 90)</math></li> </ul>

## Lisa C

# Kristalli teljestiku labori telgedesse teisendamise algoritm temperatuuri $T=295\text{K}$ jaoks ( $T=18\text{K}$ analoogne)

```
function F = calculations(a1,a2,a3,B1)
%%Leiab intensiivsuste järjendi, mis vastab antud elueri nurkadele.
%Argumendid: a1,a2,a3 – Euleri nurgad.
%B1 – pöördemaatriks goniomeetri asendile.
%Tagastab: Tensori väärtuste järjendi.

Sxx=1.980e-3;
Syy=1.854e-3;
Szz=1.28e-3;
w0=80.986e6; %31P jaoks 600MHz väljas [Hz]
Shift=[1+Sxx 0 0;0 1+Syy 0; 0 0 1+Szz]; %nihke tensor PAS-s
A1=poore(a1,a2,a3); %Euleri pööre
x=(-12:372);
n=length(x);

%5/2 tuuma spinni operaatorid
Ix=[0 1; 1 0]/2;
Iy=[0 1; -1 0]/(2*i);
Iz=[1 0; 0 -1]/2;
%mõõteoperaator:
Ip=2*Ix;

%nivoode vahe
f12=zeros(1,n);
%intensiivsus
I12=f12;

freq1=f12;
g12=zeros(n);
```



```

c3=0;
c2=90;
for k=1:n
    c1=x(k);
    C1=poore(c1,c2,c3);
    T1=C1*B1*A1*Shift/A1/B1/C1;
    freq1(k)=T1(3,3);
    Hz1=w0*(T1(3,1)*Ix + T1(3,2)*Iy + T1(3,3)*Iz);

    [X1,E1]=eig(Hz1); %X on maatriks omavektoritest, E on omavaartustest
    E=real(diag(E1));
    U=X1\Ip*X1;
    U2=abs(U) .^2;

    %sagedus
    g12(k)=E(2)-E(1);
    f12(k)=(g12(k)-w0)/w0*1e2;

    %intensiivsus
    I12(k)=U2(1,2);
end
F=zeros(1,n);
F(1,:)=f12;
end

function S = difff(F, rot)
%Leiab väärtuste keskmise erinevuse eksperimendi joonest.
%Argumendid: F - Arvutatud y-telje väärtused.
%rot - määrab pöörde liigi 'a', 'b', 'c', 'ab'.
%Tagastab: normaliseeritud viga S.

x=(-12:372);
n=length(x);
if rot == 'a'
    y1=0.1658+0.0229*cos(2*pi*(x-34)/180); %eksperimenditulemused
    y2=0.1658+0.0229*cos(2*pi*(x+61)/180);
    Diff =abs(F(1,:) - y1(1,:));
    S1 = (1/n)*sum(Diff);
    Diff =abs(F(1,:) - y2(1,:));
    S2 = (1/n)*sum(Diff);
    S=min(S1,S2);
elseif rot == 'b'
    ...
elseif rot == 'c'
    ...
elseif rot == 'ab'
    ...
end
end

```

**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele  
kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Riho Rästa,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
„Multiferroidse aine  $\text{Ba}(\text{TiO})\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_4$  lokaalse struktuuri uuringud  $^{31}\text{P}$  TMR  
meetoditega“,  
mille juhendajad on Ivo Heinmaa, Raivo Stern ja Inna Rebane,
  - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil,  
sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse  
tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, seal-  
hulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates 1.1.2019 kuni autoriõiguse kehtivuse  
tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega  
isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 4.6.2018